

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : **02-000866**
(43)Date of publication of application : **05.01.1990**

(51)Int.Cl. **G03F 7/023**

G03F 7/039

(21)Application number : **63-270087** (71)Applicant : **FUJI PHOTO FILM CO LTD**
(22)Date of filing : **26.10.1988** (72)Inventor : **AOSHIMA KEITARO**
NAGASHIMA AKIRA

(30)Priority
Priority number : **63 42631** Priority date : **25.02.1988** Priority country : **JP**

(54) PHOTORESISTIVE COMPOSITION

(57)Abstract:

PURPOSE: To obtain the lithographic printing plate having high printing resistance by incorporating a high-molecular compd. which has sulfoneamide groups and is insoluble in water and soluble in aq. alkaline soln. and a photosensitive compd. which acts at a positive type into the above compsn.

CONSTITUTION: The high-molecular compd. which has the sulfoneamide groups and is insoluble in water and soluble in aq. alkaline soln. and the photosensitive compsn. which acts at the positive type are incorporated into the compsn. The high-molecular compd. to be used is preferably the high-molecular compd. having an -SO₂-NH- bond in the side chain or main chain and is more preferably the high-molecular compd. contg. the -SO₂-NH- bond in the side chain. This high- molecular compd. is obtd. by polymerizing a low-molecular compd. having sulfoneamide groups in which at least one H atom is bonded to ≥ 1 N and ≥ 1 polymerizable unsatd. bonds in one molecule in a suitable solvent by using a known polymn. initiator. The photosensitive compsn. consisting of the high- molecular compd. having excellent wear resistance and chemical resistance is obtd. in this way.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

JP02000866

Publication Title:

JP02000866

Abstract:

Abstract not available for JP02000866 Data supplied from the esp@cenet database - Worldwide

Courtesy of <http://v3.espacenet.com>

⑫ 公開特許公報 (A) 平2-866

⑬ Int. Cl. 5

G 03 F 7/023
7/039

識別記号

府内整理番号

⑭ 公開 平成2年(1990)1月5日

7267-2H
7267-2H

審査請求 未請求 請求項の数 1 (全20頁)

⑮ 発明の名称 感光性組成物

⑯ 特願 昭63-270087

⑯ 出願 昭63(1988)10月26日

優先権主張 ⑯ 昭63(1988)2月25日 ⑯ 日本 (JP) ⑯ 特願 昭63-42631

⑰ 発明者 青島 桂太郎 静岡県榛原郡吉田町川尻4000番地 富士写真フィルム株式会社内

⑰ 発明者 永島 彰 静岡県榛原郡吉田町川尻4000番地 富士写真フィルム株式会社内

⑰ 出願人 富士写真フィルム株式 神奈川県南足柄市中沼210番地
会社

明細書

1. 発明の名称 感光性組成物

2. 特許請求の範囲

スルホンアミド基を有し、水不溶かつアルカリ性水溶液に可溶な高分子化合物と、ポジ型に作用する感光性化合物を含有する事を特徴とする感光性組成物。

3. 発明の詳細な説明

(発明の分野)

本発明は平版印刷版、IC回路やフォトマスクの製造に適する感光性組成物に関するものである。更に詳しくは、ポジ型に作用する感光性化合物と、耐摩耗性、耐薬品性に優れた高分子化合物からなる感光性組成物に関するものである。

(従来の技術)

0-ナフトキノンジアジド化合物とノボラツク型フェノール樹脂からなる感光性組成物は、非常に優れた感光性組成物として平版印刷版の製造やフォトレジストとして工業的に用いられてきた。

しかし主体として用いられるノボラツク型フェ

ノール樹脂の性質上基板に対する密着性が悪いこと、皮膜がもろいこと、塗布性が劣ること、耐摩耗性が劣り、平版印刷版に用いた時の耐刷力が十分でないこと、さらに耐薬品性に乏しく、特にUVインキを使用すると耐刷力が極めて不十分である等の改良すべき点がある。これらの諸性能を向上させる方法としてはバーニング処理(露光、現像後、加熱処理する事)が一般に用いられている。しかし、バーニング処理を行うと、画像部より感光層中の低分子化合物が非画像部等に付着し、印刷時に汚れを生じやすくなるという問題がある。

かかる問題を解決するため種々の高分子化合物が、バインダーとして検討されてきた。たとえば特公昭52-41050号に記載されているポリヒドロキシスチレンまたはヒドロキシスチレン共重合体は確かに皮膜性が改良されたが、耐摩耗性、耐薬品性が劣るという欠点を有していた。また、特開昭51-34711号公報中にはアクリル酸誘導体の構造単位を分子構造中に有する高分子化合物をバインダーとして用いることが提案されて

いるが、かかる高分子化合物は適正な現像条件の範囲が狭く、また耐摩耗性も十分でないなどの問題があつた。

(発明の目的)

従って本発明の目的は、バインダーとして用いる高分子化合物の耐摩耗性が優れ、水性アルカリ現像液で現像ができ、耐刷力の大きい平版印刷版を与える感光性組成物を提供することである。

本発明の他の目的は、耐薬品性に優れ、バーニング処理を行なう事なくUVインキを用いた印刷を行っても耐刷力の大きい平版印刷版を与える感光性組成物を提供することである。

さらに本発明の目的は基板に対する密着性が良く、柔軟な皮膜を与え、有機溶剤溶解性の優れた感光性組成物を提供することである。

(発明の構成)

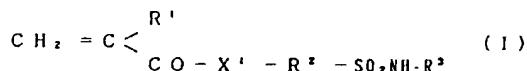
本発明者らは上記目的を達成すべく鋭意検討した結果、新規な感光性組成物を使用することで、これらの目的が達成されることを見い出し、本発明に到達した。

即ち本発明は、スルホンアミド基を有し、水不溶かつアルカリ性水溶液に可溶な高分子化合物とポジ型に作用する感光性組成物を含有する事を特徴とする感光性組成物を提供するものである。

本発明に使用されるスルホンアミド基を有し、水不溶かつアルカリ性水溶液に可溶な高分子化合物は、好ましくは側鎖または主鎖中に $-SO_2-NH-$ 結合を含有する高分子化合物であり、さらに好ましくは、側鎖中に $-SO_2-NH-$ 結合を含有する高分子化合物である。

本発明に使用されるスルホンアミド基を有し、水不溶かつアルカリ性水溶液に可溶な高分子化合物は、1分子中に1つ以上のN上に少なくとも1つのH原子が結合したスルホンアミド基と1つ以上の重合可能な不飽和結合を有する低分子化合物を公知の重合開始剤を用いて適当な溶媒中で重合する事により得られる。

本発明において、さらに好適に使用されるこのような低分子化合物としては、一般式(I)または(II)で示される化合物がある。



式中、 X^1 、 X^2 はそれぞれ $-O-$ または $-NR^7-$ を示す。 R^1 、 R^4 はそれぞれHまたは $-CH_2-$ を示す。 R^2 、 R^5 はそれぞれ置換基を有していてもよい $C_1 \sim C_{12}$ のアルキレン基、シクロアルキレン基、アリーレン基、アラルキレン基を示す。 R^3 は-H、置換基を有していてもよい $C_1 \sim C_{12}$ のアルキル基、シクロアルキル基または置換基を有していてもよいC₆～C₁₂のアリール基、アラルキル基、アリール基、アラルキル基、アリール基、アラルキル基、アリール基、アラルキル基、アリール基、アラルキル基、アリール基、アラルキル基を示す。また R^6 は、置換基を有していてもよい $C_1 \sim C_{12}$ のアルキル基、シクロアルキル基、アリール基、アラルキル基、アリール基、アラルキル基、アリール基、アラルキル基、アリール基、アラルキル基を示す。 R^7 は水素原子または置換基を有していてもよい $C_1 \sim C_{12}$ のアルキル基、シクロアルキル基、アリール基、アラルキル基を示す。

一般式(I)または(II)で示される低分子化合物の内、本発明において特に好適に使用される

ものは、 R^3 、 R^6 がそれぞれ $C_2 \sim C_6$ のアルキレン基、シクロアルキレン基、または置換基を有していてもよいエニレン基、ナフチレン基であり、 R^7 がHまたは $C_1 \sim C_6$ のアルキル基、シクロアルキル基または置換基を有していてもよいエニル基、ナフチル基であり、 R^4 が $C_1 \sim C_6$ のアルキル基、シクロアルキル基または置換基を有していてもよいエニル基、ナフチル基であり、 R^1 が水素原子である化合物である。

このような低分子化合物としては、例えばN-(o-アミノスルホニルフェニル)メタクリルアミド、N-(m-アミノスルホニルフェニル)メタクリルアミド、N-(p-アミノスルホニルフェニル)メタクリルアミド、N-(o-メチルアミノスルホニルフェニル)メタクリルアミド、N-(m-メチルアミノスルホニルフェニル)メタクリルアミド、N-(p-メチルアミノスルホニルフェニル)メタクリルアミド、N-(o-エチルアミノスルホニルフェニル)メタクリルアミド、N-(m-エチルアミノスルホニルフェニル)メ

ニル) メタクリルアミド、N-(p-(β -ナフチルアミノスルホニル) フエニル) メタクリルアミド、N-(1-(3-アミノスルホニル) ナフチル) メタクリルアミド、N-(1-(3-メチルアミノスルホニル) ナフチル) メタクリルアミド、N-(1-(3-エチルアミノスルホニル) ナフチル) メタクリルアミド、N-(o-メチルスルホニルアミノフェニル) メタクリルアミド、N-(m-メチルスルホニルアミノフェニル) メタクリルアミド、N-(p-メチルスルホニルアミノフェニル) メタクリルアミド、N-(o-エチルスルホニルアミノフェニル) メタクリルアミド、N-(m-エチルスルホニルアミノフェニル) メタクリルアミド、N-(p-エチルスルホニルアミノフェニル) メタクリルアミド、N-(o-フェニルスルホニルアミノフェニル) メタクリルアミド、N-(m-フェニルスルホニルアミノフェニル) メタクリルアミド、N-(p-フェニルスルホニルアミノフェニル) メタクリルアミド、N-(o-(p-メチルフェニルスルホニル) アミド)

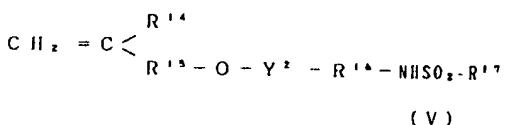
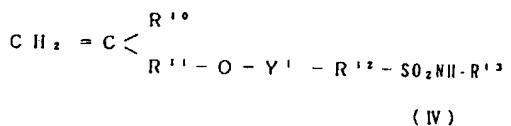
ニルメタクリレート、o-メチルアミノスルホニルフェニルメタクリレート、m-メチルアミノスルホニルフェニルメタクリレート、p-メチルアミノスルホニルフェニルメタクリレート、o-エチルアミノスルホニルフェニルメタクリレート、m-エチルアミノスルホニルフェニルメタクリレート、p-エチルアミノスルホニルフェニルメタクリレート、o-n-プロピルアミノスルホニルフェニルメタクリレート、m-n-プロピルアミノスルホニルフェニルメタクリレート、p-n-プロピルアミノスルホニルフェニルメタクリレート、o-i-プロピルアミノスルホニルフェニルメタクリレート、m-i-プロピルアミノスルホニルフェニルメタクリレート、o-n-ブチルアミノスルホニルフェニルメタクリレート、m-n-ブチルアミノスルホニルフェニルメタクリレート、p-n-ブチルアミノスルホニルフェニルメタクリレート、o-i-ブチルアミノスルホニルフェニルメタクリレート、m-i-ブチルアミノスルホニルフェニルメタクリレート、p-i-ブチルアミノスルホニルフェニルメタクリレート、m-s-e-c

-ブチルアミノスルホニルフェニルメタクリレート、p-s-e-c-ブチルアミノスルホニルフェニルメタクリレート、m-l-ブチルアミノスルホニルフェニルメタクリレート、p-l-ブチルアミノスルホニルフェニルメタクリレート、o-fエニルアミノスルホニルフェニルメタクリレート、m-fエニルアミノスルホニルフェニルメタクリレート、p-fエニルアミノスルホニルフェニルメタクリレート、m-(α -ナフチルアミノスルホニルフェニル)メタクリレート、p-(α -ナフチルアミノスルホニルフェニル)メタクリレート、m-(β -ナフチルアミノスルホニル)フェニルメタクリレート、p-(β -ナフチルアミノスルホニル)フェニルメタクリレート、1-(3-アミノスルホニル)ナフチルメタクリレート、1-(3-メチルアミノスルホニル)ナフチルメタクリレート、1-(3-エチルアミノスルホニル)ナフチルメタクリレート、o-メチルスルホニルアミノフェニルメタクリレート、m-メチルスルホニルアミノフェニルメタクリレート、p-

メチルスルホニルアミノフェニルメタクリレート、o-エチルスルホニルアミノフェニルメタクリレート、m-エチルスルホニルアミノフェニルメタクリレート、p-エチルスルホニルアミノフェニルメタクリレート、o-フェニルスルホニルアミノフェニルメタクリレート、m-フェニルスルホニルアミノフェニルメタクリレート、p-フェニルスルホニルアミノフェニルメタクリレート、o-(p-メチルフェニルスルホニルアミノ)フェニルメタクリレート、m-(p-メチルフェニルスルホニルアミノ)フェニルメタクリレート、p-(p-メチルフェニルスルホニルアミノ)フェニルメタクリレート、o-(α -ナフチルスルホニルアミノ)フェニルメタクリレート、m-(α -ナフチルスルホニルアミノ)フェニルメタクリレート、p-(β -ナフチルスルホニルアミノ)フェニルメタクリレート、2-メチルスルホニルアミノエチルメタクリレート、2-エチルスルホニルアミノエチルメタクリレート、2-フェニルスルホニルアミノエチルメタクリレート、2-p-メチルフェニルスルホニルアミノエチルメタクリレート、2-

-ナフチルスルホニルアミノエチルメタクリレート、2- β -ナフチルスルホニルアミノエチルメタクリレート等のメタクリル酸エステル類、上記と同様の置換基を有するアクリル酸エステル類などが挙げられる。

また、本発明において好適に使用される、スルホンアミド基と重合可能な不飽和結合を有する低分子化合物の別の例としては、下記一般式(Ⅲ)～(V)で示される化合物が含まれる。



R^8 、 R^{10} 、 R^{14} はそれぞれ、水素原子、ハロゲン原子またはメチル基を示し、好ましくは水素原子である。

R^9 は、置換されていてもよい $C_1 \sim C_{12}$ のアルキレン基、シクロアルキレン基、アリーレン基、アラルキレン基を示し、好ましくは、置換されていてもよいメチレン基、フェニレン基、ナフチレン基を示す。

R^{11} 、 R^{15} はそれぞれ単結合または置換されていてもよい $C_1 \sim C_{12}$ のアルキレン基、シクロアルキレン基、アリーレン基、アラルキレン基を示し、好ましくは、単結合またはメチレン基である。

R^{12} 、 R^{16} はそれぞれ置換されていてもよい $C_1 \sim C_{12}$ のアルキレン基、シクロアルキレン基、アリーレン基、アラルキレン基を示し、好ましくは、 $C_1 \sim C_6$ のアルキレン基または置換されていてもよいフェニレン基、ナフチレン基を示す。

R^{13} は、水素原子、置換されていてもよい $C_1 \sim C_{12}$ のアルキル基、シクロアルキル基、アリール基、アラルキル基を示し、好ましくは水素原子または $C_1 \sim C_6$ のアルキル基、シクロアルキル基、置換されていてもよいフェニル基、ナフチル基を示す。

くとも 1 つの日原子が結合したスルホンアミド基と重合可能な不飽和結合を有する低分子化合物の単独重合体または二種以上の共重合体であつてもよいが、好ましくは 1 つ以上の重合可能な不飽和結合を含有し、かつスルホンアミド基を含まない化合物の一種以上との共重合体である。

このような重合可能な不飽和結合を含有し、かつスルホンアミド基を含まない化合物としては、例えばアクリル酸、メタクリル酸、アクリル酸エステル類、アクリルアミド類、メタクリル酸エステル類、メタクリルアミド類、アリル化合物、ビニルエーテル類、ビニルエステル類、スチレン類、クロトン類エステル類などから選ばれる重合性不飽和結合を有する化合物である。具体的には、例えばアクリル酸エステル類、例えばアルキル（該アルキル基の炭素原子数は 1 ~ 10 のものが好ましい）アクリレート（例えばアクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸プロピル、アクリル酸ブチル、アクリル酸アミル、アクリル酸エチルヘキシル、アクリル酸オクチル、アクリル酸-

R^{17} は置換されていてもよい $C_1 \sim C_{12}$ のアルキル基、シクロアルキル基、アリール基、アラルキル基を示し、好ましくは $C_1 \sim C_6$ のアルキル基、シクロアルキル基、置換されていてもよいフェニル基、ナフチル基を示す。また Y^1 、 Y^2 は

$$\begin{array}{c} O \\ || \\ \text{それぞれ単結合または} - \text{C} - \text{を示す。} \end{array}$$

上記のような一般式 (III) ~ (V) で示される化合物の具体例としては、p-アミノスルホニルスチレン、p-アミノスルホニル- α -メチルスチレン、p-アミノスルホニルフェニルアリルエーテル、p-(N-メチルアミノスルホニル) フェニルアリルエーテル、メチルスルホニルアミノ酢酸ビニルエステル、フェニルスルホニルアミノ酢酸ビニルエステル、メチルスルホニルアミノ酢酸アリルエステル、フェニルスルホニルアミノ酢酸アリルエステル、p-メチルスルホニルアミノフェニルアリルエーテルなどがある。

本発明に好適に使用されるスルホンアシド基を有する高分子化合物は上記の分子中に N 上に少な

レオクチル、クロルエチルアクリレート、2,2-ジメチルヒドロキシプロピルアクリレート、5-ヒドロキシベンチルアクリレート、トリメチロールプロパンモノアクリレート、ベンタエリスリトールモノアクリレート、グリシジルアクリレート、ベンジルアクリレート、メトキシベンジルアクリレート、フルフリルアクリレート、テトラヒドロフルフリルアクリレート、など）、アリールアクリレート（例えばフェニルアクリレートなど）：メタクリル酸エステル類、例えば、アルキル（該アルキル基の炭素原子数は 1 ~ 10 のものが好ましい）メタクリレート（例えばメチルメタクリレート、エチルメタクリレート、プロピルメタクリレート、イソプロピルメタクリレート、アミルメタクリレート、ヘキシルメタクリレート、シクロヘキシルメタクリレート、ベンジルメタクリレート、クロルベンジルメタクリレート、オクチルメタクリレート、イヒドロキシプロピルメタクリレート、5-ヒドロキシベンチルメタクリレート、2,2-ジメチル-3-ヒドロキシプロピ

ルメタクリレート、トリメチロールプロパンモノメタクリレート、ベンタエリスリトールモノメタクリレート、グリジルメタクリレート、フルフリルメタクリレート、テトラヒドロフルフリルメタクリレートなど）、アリールメタクリレート（例えば、フェニルメタクリレート、クレジルメタクリレート、ナフチルメタクリレートなど）；アクリルアミド類、例えばアクリルアミド、N-アルキルアクリルアミド（該アルキル基としては、炭素原子数1～10のもの、例えばメチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、1-ブチル基、ヘプチル基、オクチル基、シクロヘキシル基、ベニジル基、ヒドロキシエチル基、ベンジル基などがある。）、N-アリールアクリルアミド（該アリール基としては、例えばフェニル基、トリル基、ニトロフェニル基、ナフチル基、ヒドロキシフェニル基などがある。）、N、N-ジアルキルアクリルアミド（該アルキル基としては、炭素原子数1～10のもの、例えばメチル基、エチル基、ブチル基、イソブチル基、エチルヘキシル基、シク

ロヘキシル基などがある。）、N、N-アリールアクリルアミド（該アリール基としては、例えばフェニル基などがある。）、N-メチル-N-フェニルアクリルアミド、N-ヒドロキシエチル-N-メチルアクリルアミド、N-2-アセトアミドエチル-N-アセチルアクリルアミドなど；メタクリルアミド類、例えばメタクリルアミド、N-アルキルメタクリルアミド（該アルキル基としては、炭素原子数1～10のもの、例えばメチル基、エチル基、1-ブチル基、エチルヘキシル基、ヒドロキシエチル基、シクロヘキシル基などがある。）、N-アリールメタクリルアミド（該アリール基としては、フェニル基などがある。）、N、N-ジアルキルメタクリルアミド（該アルキル基としては、エチル基、プロピル基、ブチル基などがある。）、N、N-ジアリールメタクリルアミド（該アリール基としては、フェニル基などがある。）、N-ヒドロキシエチル-N-メチルメタクリルアミド、N-メチル-N-フェニルメタクリルアミド、N-エチル-N-フェニルメタクリ

ルアミドなど；アリル化合物、例えばアリルエステル類（例えば酢酸アリル、カプロン酸アリル、カブリル酸アリル、ラウリン酸アリル、バルミチン酸アリル、ステアリン酸アリル、安息香酸アリル、アセト酢酸アリル、乳剤アリルなど）、アリルオキシエタノールなど；ビニルエーテル類、例えばアルキルビニルエーテル（例えばヘキシルビニルエーテル、オクチルビニルエーテル、デシルビニルエーテル、エチルヘキシルビニルエーテル、メトキシエチルビニルエーテル、エトキシエチルビニルエーテル、クロロエチルビニルエーテル、1-メチル-2,2-ジメチルプロピルビニルエーテル、2-エチルブチルエーテル、ヒドロキシエチルビニルエーテル、ジエチレングリコールビニルエーテル、ジメチルアミノエチルビニルエーテル、ジエチルアミノエチルビニルエーテル、ブチルアミノエチルビニルエーテル、ベンジルビニルエーテル、テトラヒドロフルフリルビニルエーテルなど）、ビニルアリールエーテル（例えばビニルフェニルエーテル、ビニルトリルエーテル、

ビニルクロルフェニルエーテル、ビニル-2,4-ジクロルフェニルエーテル、ビニルナフチルエーテル、ビニルアントラニルエーテルなど）；ビニルエステル類、例えばビニルブチレート、ビニルイソブチレート、ビニルトリメチルアセテート、ビニルジエチルアセテート、ビニルバレート、ビニルカブロエート、ビニルクロルアセテート、ビニルジクロロアセテート、ビニルメトキシアセテート、ビニルブキシアセテート、ビニルフェニルアセテート、ビニルアセトアセテート、ビニラクテート、ビニル-β-フェニルブチレート、ビニルシクロヘキシルカルボキシレート、安息香酸ビニル、サリチル酸ビニル、クロル安息香酸ビニル、テトラクロロ安息香酸ビニル、ナフトエ酸ビニルなど；スチレン類、例えばスチレン、アルキルスチレン（例えばメチルスチレン、ジメチルスチレン、トリメチルスチレン、エチルスチレン、ジエチルスチレン、イソブロビルスチレン、ブチルスチレン、ヘキシルスチレン、シクロヘキシルスチレン、デシルスチレン、ベンジルスチレン、

クロルメチルスチレン、トリフルオルメチルスチレン、エトキシメチルスチレン、アセトキシメチルスチレンなど)、アルコキシスチレン(例えばメトキシスチレン、4-メトキシ-3-メチルスチレン、ジメトキシスチレンなど)、ハロゲンスチレン(例えばクロルスチレン、ジクロルスチレン、トリクロルスチレン、テトラクロルスチレン、ペンタクロルスチレン、ブロムスチレン、ジブロムスチレン、ヨードスチレン、フルオルスチレン、トリフルオルスチレン、2-ブロム-4-トリフルオルメチルスチレン、4-フルオル-3-トリフルオルメチルスチレンなど)；クロトン酸エステル類、例えば、クロトン酸アルキル(例えばクロトン酸ブチル、クロトン酸ヘキシル、グリセリンモノクロトネートなど)；イタコン酸ジアルキル類(例えばイタコン酸ジメチル、イタコン酸ジエチル、イタコン酸ジブチルなど)；マレイン酸あるいはフマール酸のジアルキル類(例えばジメチルマレート、ジブチルマレートなど)；アクリロニトリル、メタクリロニトリル等がある。

エチルエーテル、2-メトキシエチルアセテート、1-メトキシ-2-プロパノール、1-メトキシ-2-プロピルアセテート、N, N-ジメチルホルムアミド、N, N-ジメチルアセトアミド、ジメチルスルホキシド、トルエン、酢酸エチル、乳酸メチル、乳酸エチルなどが挙げられる。

これらの溶媒は単独あるいは2種以上混合して用いられる。

また本発明に好適に使用されるスルホンアミド基を有し、水不溶かつアルカリ性水溶液に可溶な高分子化合物は、上記の共重合体の他にポリウレタン樹脂がある。

本発明に好適に使用されるポリウレタン樹脂は、好ましくはジイソシアナート化合物と、N上に少なくとも1つのH原子が結合したスルホンアミド基を含有するジオール化合物の反応生成物を基本骨格とするポリウレタン樹脂である。

本発明で好適に使用されるジイソシアナート化合物として具体的には以下に示すものが含まれる。

即ち、2, 4-トリレンジイソシアナート、2,

これらの重合性不飽和結合を有する化合物のうち、好適に使用されるのはメタクリル酸エステル類、アクリル酸エステル類、メタクリルアミド類、アクリルアミド類、アクリロトリル、メタクリロニトリル、メタクリル酸、アクリル酸である。

これらの重合性不飽和結合を有する化合物の1種以上と、スルホンアミド基を含有し、かつ重合性不飽和結合を有する化合物の1種以上の共重合体は、ブロック体、ランダム体、グラフト体等いずれも用いる事ができる。

これらの共重合体中で、スルホンアミド基を含有する構成単位は、共重合体を構成するすべての構成単位に対して5モル%以上含有する事が好ましく、10～90モル%含有する事がさらに好ましい。

このような高分子化合物を合成する際に用いられる溶媒としては、例えばエチレンジクロリド、シクロヘキサン、メチルエチルケトン、アセトン、メクノール、エタノール、エチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノ

4-トリレンジイソシアナートの二量体、2, 6-トリレンジイソシアナート、p-キシリレンジイソシアナート、m-キシリレンジイソシアナート、4, 4'-ジフェニルメタンジイソシアナート、1, 5-ナフチレンジイソシアナート、3, 3'-ジメチルビフェニル-4, 4'-ジイソシアナート等の如き芳香族ジイソシアナート化合物；ヘキサメチレンジイソシアナート、トリメチルヘキサメチレンジイソシアナート、リジンジイソシアナート、ダイマー酸ジイソシアナート等の如き脂肪族ジイソシアナート化合物；イソホロンジイソシアナート、4, 4'-メチレンビス(シクロヘキシルイソシアナート)、メチルシクロヘキサン-2, 4(又は2, 6)ジイソシアナート、1, 3-(イソシアナートメチル)シクロヘキサン等の如き脂環族ジイソシアナート化合物；1, 3-ブチレングリコール1モルとトリレンジイソシアナート2モルとの付加体等の如きジオールとジイソシアナートとの反応物であるジイソシアナート化合物等が挙げられる。

また、N上に少なくとも1つの日原子が結合したスルホンアミド基を含有するジオール化合物としては、具体的には以下に示すものが含まれる。

即ち、p-(1,1-ジヒドロキシメチルエチルアミノ)ベンゼンスルホンアミド、p-(1,1-ジヒドロキシメチルカルボニルアミノ)ベンゼンスルホンアミドのN-エチル体、N-(m-メチルスルホニルアミノフェニル)-2,2-ジヒドロキシメチルプロパンアミド、N-(p-メチルスルホニルアミノフェニル)-2,2-ジヒドロキシメチルプロパンアミド、N-(m-エチルスルホニルアミノフェニル)-2,2-ジヒドロキシメチルプロパンアミド、N-(p-エチルスルホニルアミノフェニル)-2,2-ジヒドロキシメチルプロパンアミド、N-(2,2-(ジヒドロキシエチルアミノカルボニル)エチル)メタンスルホンアミド、N-(2,2-(ジヒドロキシエチルアミノカルボニル)エチルベンゼンスルホンアミド、N-(2,2-(ジヒドロキシエチルアミノカルボニル)エチル

-p-トルエンスルホンアミド、等が挙げられる。

これらのスルホンアミド基を含有するジオール化合物は、単独または2種以上組み合わせて使用する事ができる。

また更に、スルホンアミド基を有せず、イソシアートと反応しない他の置換基を有していてもよいジオール化合物を併用することもできる。

このようなジオール化合物としては、具体的には以下に示すものが含まれる。

即ち、エチレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、テトラエチレングリコール、プロピレングリコール、ジプロピレングリコール、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール、ネオベンチルグリコール、1,3-ブチレングリコール、1,6-ヘキサンジオール、2-ブテン-1,4-ジオール、2,2,4-トリメチル-1,3-ベンクンジオール、1,4-ビス-β-ヒドロキシエトキシシクロヘキサン、シクロヘキサンジメタノール、トリシクロデカンジメタノール、水添ビスフェノールA、

水添ビスフェノールF、ビスフェノールAのエチレンオキサイド付加体、ビスフェノールAのプロピレンオキサイド付加体、ビスフェノールFのエチレンオキサイド付加体、ビスフェノールFのプロピレンオキサイド付加体、水添ビスフェノールAのエチレンオキサイド付加体、水添ビスフェノールAのプロピレンオキサイド付加体、ヒドロキノンジヒドロキシエチルエーテル、p-キシリレングリコール、ジヒドロキシエチルスルホン、ビス(2-ヒドロキシエチル)-2,4-トリレンジカルバメート、2,4-トリレン-ビス(2-ヒドロキシエチルカルバミド)、ビス(2-ヒドロキシエチル)-m-キシリレンジカルバメート、ビス(2-ヒドロキシエチル)イソフタレート、3,5-ジヒドロキシ安息香酸、2,2-ビス(ヒドロキシメチル)プロピオン酸、2,2-ビス(2-ヒドロキシエチル)プロピオン酸、2,2-ビス(3-ヒドロキシプロピル)プロピオン酸、ビス(ヒドロキシメチル)酢酸、ビス(4-ヒドロキシフェニル)酢酸、4,4-ビス(4-

ヒドロキシフェニル)ベンタノン酸、酒石酸等が挙げられる。

本発明のポリウレタン樹脂は上記ジイソシアート化合物およびジオール化合物を非プロトン性溶媒中、それぞれの反応性に応じた活性の公知な触媒を添加し、加熱することにより合成される。使用するジイソシアートおよびジオール化合物のモル比は好ましくは0.8:1~1.2:1であり、ポリマー末端にイソシアート基が残存した場合、アルコール類又はアミン類等で処理することにより、最終的にイソシアート基が残存しない形で合成される。

本発明の高分子化合物の分子量は、好ましくは重量平均で2,000以上であり、数平均で1,000以上である。更に好ましくは重量平均で5,000~30万の範囲であり、数平均で2,000~25万の範囲である。また多分散度(重量平均分子量/数平均分子量)は1以上が好ましく、更に好ましくは1.1~1.0の範囲である。

また、本発明の高分子化合物中には、未反応の

単量体を含んでいてもよい。この場合、単量体の高分子化合物中に占める割合は 15 重量% 以下が望ましい。

本発明の高分子化合物は単独で用いても混合して用いてもよい。感光性組成物中に含まれる、これらの高分子化合物の含有量は約 5 ~ 95% であり、好ましくは約 10 ~ 85% である。

一方、本発明に使用されるボジ型に作用する感光性化合物としては、具体的には o-ナフトキノンジアジド化合物がある。

本発明に使用される o-ナフトキノンジアジド化合物としては、特公昭 43-28403 号公報に記載されている 1, 2-ジアゾナフトキノンスルホン酸クロライドとビロガロール-アセトン樹脂とのエステルであるものが好ましい。その他の好適なオルトキノンジアジド化合物としては、米国特許第 3, 046, 120 号および同第 3, 188, 210 号明細書中に記載されている 1, 2-ジアゾナフトキノンスルホン酸クロライドとフェノール-ホルムアルデヒド樹脂とのエステルが

ある。その他の有用な o-ナフトキノンジアジド化合物としては、数多くの特許に報告され、知られている。たとえば、特開昭 47-5303 号、同昭 48-63802 号、同昭 48-63803 号、同昭 48-96575 号、同昭 49-387701 号、同昭 48-13354 号、特公昭 37-18015 号、同昭 41-11222 号、同昭 45-9610 号、同昭 49-17481 号公報、米国特許第 2, 797, 213 号、同第 3, 454, 400 号、同第 3, 544, 323 号、同第 3, 573, 917 号、同第 3, 674, 495 号、同第 3, 785, 825 号、英國特許第 1, 227, 602 号、同第 1, 251, 345 号、同第 1, 267, 005 号、同第 1, 329, 888 号、同第 1, 330, 932 号、ドイツ特許第 854, 890 号などの各明細書中に記載されているものをあげることができる。

本発明において特に好ましい o-ナフトキノンジアジド化合物は、分子量 1, 000 以下のポリヒドロキシ化合物と 1, 2-ジアゾナフトキノン

スルホン酸クロリドとの反応により得られる化合物である。このような化合物の具体例は、特開昭 51-139402 号、同 58-150948 号、同 58-203434 号、同 59-165053 号、同 60-121445 号、同 60-134235 号、同 60-163043 号、同 61-118744 号、同 62-10645 号、同 62-10646 号、同 62-153950 号、同 62-178562 号、特願昭 62-233292 号、米国特許第 3, 102, 809 号、同第 3, 126, 281 号、同第 3, 130, 047 号、同第 3, 148, 983 号、同第 3, 184, 310 号、同第 3, 188, 210 号、同第 4, 639, 406 号などの各公報または明細書に記載されているものを挙げることができる。

これらの o-ナフトキノンジアジド化合物を合成する際は、ポリヒドロキシ化合物のヒドロキル基に対して 1, 2-ジアゾナフトキノンスルホン酸クロリドを 0.2 ~ 1.2 当量反応させる事が好ましく、さらに 0.3 ~ 1.0 当量反応させ

る事が好ましい。

また得られる o-ナフトキノンジアジド化合物は、1, 2-ジアゾナフトキノンスルホン酸エステル基の位置及び導入量の種々異なるものの混合物となるが、ヒドロキル基がすべて 1, 2-ジアゾナフトキノンスルホン酸エステルで転換された化合物がこの混合物中に占める割合（エステル化率）は 5 モル% 以上である事が好ましく、さらに好ましくは 20 ~ 99 モル% である。

また o-ナフトキノンジアジド化合物を用いずにボジ型に作用する感光性化合物として、例えば特公昭 56-2696 号の明細書に記載されているオルトニトロカルビノールエステル基を有するポリマー化合物も本発明に使用することができる。

更に光分野により酸を発生する化合物と、酸により解離する -C-O-C 基又は -C-O-Si 基を有する化合物との組合せ系も本発明に使用することができる。

例えば光分解により酸を発生する化合物とアセタール又は O, N-アセタール化合物との組合せ

(特開昭48-89003号)、オルトエステル又はアミドアセタール化合物との組合せ(特開昭51-120714号)、主鎖にアセタール又はケタール基を有するポリマーとの組合せ(特開昭53-133429号)、エノールエーテル化合物との組合せ(特開昭55-12995号)、N-アシルイミノ炭素化合物との組合せ(特開昭55-126236号)、主鎖にオルトエステル基を有するポリマーとの組合せ(特開昭56-17345号)、シリルエステル化合物との組合せ(特開昭60-10247号)及びシリルエーテル化合物との組合せ(特開昭60-37549号、特開昭60-121446号)などが挙げられる。

本発明の感光性組成物中に占めるこれらのポジ型に作用する感光性化合物(上記のような組合せを含む)の量は10~50重量%で、より好ましくは15~40重量%である。

本発明の組成物中には、前記スルホンアミド基を有する高分子化合物の他にエノールホルムアルデヒド樹脂、m-クレゾールホルムアルデヒド

樹脂、p-クレゾールホルムアルデヒド樹脂、m- / p-混合クレゾールホルムアルデヒド樹脂、フェノール / クレゾール(m-、p-、又はm- / p-混合のいずれでもよい)混合ホルムアルデヒド樹脂などのクレゾールホルムアルデヒド樹脂、フェノール変性キシレン樹脂、ポリヒドロキシチレン、ポリハロゲン化ヒドロキシチレン等、公知のアルカリ可溶性の高分子化合物を含有させることができる。これらのアルカリ可溶性高分子化合物は、重量平均分子量が500~20,000で数平均分子量が200~60,000のものが好ましい。

かかるアルカリ可溶性の高分子化合物は全組成物の70重量%以下の添加量で用いられる。

更に、米国特許第4,123,279号明細書に記載されているように、1-ブチルエノールホルムアルデヒド樹脂、オクチルエノールホルムアルデヒド樹脂のような、炭素数3~8のアルキル基を置換基として有するエノールとホルムアルデヒドとの縮合物を併用することは画像の感

脂性を向上させる上で好ましい。

本発明の組成物中には、感度を高めるために環状酸無水物、露光後直ちに可視像を得るための焼出し剤、画像着色剤として染料やその他のフライヤーなどを加えることができる。環状酸無水物としては米国特許第4,115,128号明細書に記載されているように無水フタル酸、テトラヒドロ無水フタル酸、ヘキサヒドロ無水フタル酸、3,6-エンドオキシ-△⁴-テトラヒドロ無水フタル酸、テトラクロル無水フタル酸、無水マレイン酸、クロル無水マレイン酸、α-フェニル無水マレイン酸、無水コハク酸、ビロメリット酸等がある。これらの環状酸無水物を全組成物中の1から15重量%含有させることによつて感度を最大3倍程度に高めることができる。露光後直ちに可視像を得るための焼出し剤としては露光によつて酸を放出する感光性化合物と塩を形成し得る有機染料の組合せを代表としてあげることができる。具体的には特開昭50-36209号公報、特開昭53-8128号公報に記載されている。-ナフ

トキノンジアジド-4-スルホン酸ハロゲニドと塩形成性有機染料の組合せや特開昭53-36223号、同54-74728号、同60-3626号、同61-143748号、同61-151644号、同63-58440号公報に記載されているトリハロメチル化合物と塩形成性有機染料の組合せをあげることができる。画像の着色剤として前記の塩形成性有機染料以外に他の染料も用いることができる。塩形成性有機染料を含めて好適な染料として油溶性染料および塩基染料をあげることができる。具体的には、オイルイエロー#101、オイルイエロー#130、オイルピンク#312、オイルグリーンBG、オイルブルーBOS、オイルブルー#603、オイルブラツクBY、オイルブラツクBS、オイルブラツクT-505(以上、オリエント化学工業株式会社製)、ピクトリアビュアブルー、クリスタルバイオレット(C142555)、メチルバイオレット(C142535)、ローダミンB(C145170B)、マラカイトグリーン(C142000)、

メチレンブルー (C I 52015) などをあげることができる。また、特開昭62-293247号公報に記載されている染料は特に好ましい。

本発明の組成物は、上記各成分を溶解する溶媒に溶かして支持体上に塗布する。ここで使用する溶媒としては、エチレンジクロライド、シクロヘキサン、メチルエチルケトン、エチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテル、2-メトキシエチルアセテート、1-メトキシ-2-プロパノール、1-メトキシ-2-プロピルアセテート、トルエン、酢酸エチル、乳酸メチル、乳酸エチル、ジメチルスルホキシド、ジメチルアセトアミド、ジメチルホルムアミド、水、N-メチルピロリドン、テトラヒドロフルフリルアルコール、アセトン、ジアセトンアルコール、メタノール、エタノール、イソブロパノール、ジエチレングリコールジメチルエーテルなどがあり、これらの溶媒を単独あるいは混合して使用する。そして、上記成分中の濃度（固形分）は、2～50重量%である。また、塗布量

は用途により異なるが、例えば感光性平版印刷版についていえば一般的に固形分として0.5～3.0g/m²が好ましい。塗布量が薄くなるにつれ感光性は大になるが、感光膜の物性は低下する。

本発明の組成物中には、塗布性を良化するための界面活性剤、例えば特開昭170950号公報に記載されているようなツツ素系界面活性剤を添加することができる。好ましい添加量は、全感光性組成物の0.01～1重量%、さらに好ましくは0.05～0.5重量%である。

本発明の感光性組成物を用いて平版印刷版を製造する場合、その支持体としては、アルミニウム板が好ましい。アルミニウム板には純アルミニウム及びアルミニウム合金板が含まれる。アルミニウム合金としては種々のものが使用でき、例えばけい素、銅、マンガン、マグネシウム、クロム、亜鉛、鉛、ビスマス、ニッケルなどの金属とアルミニウムの合金が用いられる。これらの組成物は、いくらかの鉄およびチタンに加えてその他無視しえる程度の量の不純物をも含むものである。

アルミニウム板は、必要に応じて表面処理される。例えば砂目立て処理、珪酸ソーダ、弗化ジルコニアウム酸カリウム、磷酸塩等の水溶液へ浸漬処理、あるいは陽極酸化処理などの表面処理がなされていることが好ましい。また、米国特許第2,714,066号明細書に記載されているように、砂目立てしたのち珪酸ナトリウム水溶液に浸漬処理したアルミニウム板、米国特許第3,181,461号明細書に記載されているようにアルミニウム板を陽極酸化処理を行った後にアルカリ金属珪酸塩の水溶液に浸漬処理したものも好適に使用される。上記陽極酸化処理は、例えば、磷酸、クロム酸、硫酸、硼酸等の無機酸、若しくは磷酸、スルファミン酸等の有機酸またはこれらの塩の水溶液又は非水溶液の単独又は二種以上を組み合わせた電界液中でアルミニウム板を陽極として電流を流すことにより実施される。

また、米国特許第3,658,662号明細書に記載されているようなシリケート電着も有効である。

これらの親水化処理は、支持体の表面を親水性とする為に施される以外に、その上に設けられる感光性組成物との有害な反応を防ぐ為や、感光層との密着性を向上させる為に施されるものである。

アルミニウム板を砂目立てするに先立って、必要に応じて表面の圧延油を除去すること及び清浄なアルミニウム面を表出させるためにその表面の前処理を施しても良い。前者のためには、トリクロレン等の溶剤、界面活性剤等が用いられている。又後者のためには水酸化ナトリウム、水酸化カリウム等のアルカリ・エッティング剤を用いる方法が広く行われている。

砂目立て方法としては、機械的、化学的および電気化学的な方法のいずれの方法も有効である。機械的方法としては、ボール研磨法、プラスト研磨法、軽石のような研磨剤の分散スラリーをナイロンブラシで擦りつけるブラシ研磨法などがあり、化学的方法としては、特開昭54-31187号公報に記載されているような硫酸のアルミニウム塩の飽和水溶液に浸漬する方法が適しており、

電気化学的方法としては塩酸、硝酸またはこれらの組合せのような酸性電解液中で交流電解する方法が好ましい。このような粗面化方法の内、特に特開昭55-137993号公報に記載されているような機械的粗面化と電気化学的粗面化を組合せた粗面化方法は、感脂性画像の支持体への接着力が強いので好ましい。

上記の如き方法による砂目立ては、アルミニウム板の表面の中心線表面粗さ (H_a) が0.3~1.0 μとなるような範囲で施されることが好ましい。

このようにして砂目立てされたアルミニウム板は必要に応じて水洗および化学的にエッティングされる。

エッティング処理液は、通常アルミニウムを溶解する塩基あるいは酸の水溶液より選ばれる。この場合、エッティングされた表面上に、エッティング液成分から誘導されるアルミニウムと異なる被膜が形成されないのでなければならない。好ましいエッティング剤を例示すれば、塩基性物質としては水

酸化ナトリウム、水酸化カリウム、リン酸三ナトリウム、リン酸二ナトリウム、リン酸三カリウム、リン酸二カリウム等；酸性物質としては硫酸、過硫酸、リン酸、塩酸及びその塩等であるが、アルミニウムよりイオン化傾向の低い金属例えば亜鉛、クロム、コバルト、ニッケル、銅等の塩はエッティング表面に不必要的被膜を形成するから好ましくない。

これ等のエッティング剤は、使用濃度、温度の設定において、使用するアルミニウムあるいは合金の溶解速度が浸漬時間1分あたり0.3グラムから4.0グラム/m²になる様に行なわれるのが最も好ましいが、これを上回るあるいは下回るものであつても差支えない。

エッティングは上記エッティング液にアルミニウム板を浸漬したり、該アルミニウム板にエッティング液を塗布すること等により行われ、エッティング量が0.5~1.0 g/m²の範囲となるように処理されることが好ましい。

上記エッティング剤としては、そのエッティング速

度が早いという特長から塩基の水溶液を使用することが好ましい。この場合、スマットが生成するので、通常デスマット処理される。デスマット処理に使用される酸は、硝酸、硫酸、りん酸、クロム酸、ふつ酸、ほうふつ化水素酸等が用いられる。

エッティング処理されたアルミニウム板は、必要により水洗及び陽極酸化される。陽極酸化は、この分野で従来より行なわれている方法で行なうことができる。具体的には、硫酸、りん酸、クロム酸、磷酸、スルファミン酸、ベンゼンスルホン酸等あるいはそれらの二種類以上を組み合せた水溶液又は非水溶液中でアルミニウムに直流または交流の電流を流すと、アルミニウム支持体表面に陽極酸化被膜を形成させることができる。

陽極酸化の処理条件は使用される電解液によつて種々変化するので一概には決定され得ないが一般的には電解液の濃度が1~8.0重量%、液温5~70°C、電流密度0.5~6.0アンペア/dm²、電圧1~100V、電解時間30秒~50分の範囲が適当である。

これらの陽極酸化処理の内でも、とくに英國特許第1,412,768号明細書に記載されている硫酸中で高電流密度で陽極酸化する方法、米国特許第4,211,619号明細書に記載されているような低濃度の硫酸中で陽極酸化する方法および米国特許第3,511,661号明細書に記載されている磷酸を電解浴として陽極酸化する方法が好ましい。

上記のように粗面化され、さらに陽極酸化されたアルミニウム板は、必要に応じて親水化処理しても良く、その好ましい例としては米国特許第2,714,066号及び同第3,181,461号に開示されているようなアルカリ金属シリケート、例えば珪酸ナトリウム水溶液または特公昭36-22063号公報に開示されている沸化ジルコニウム酸カリウムおよび米国特許第4,153,461号明細書に開示されているようなポリビニルスルホン酸で処理する方法がある。

また、上述のように粗面化され、陽極酸化され、更に必要に応じて親水化処理されたアルミニウム

板上には水溶性化合物からなる下塗層を設けることができる。このような水溶性化合物の例としては特公昭57-16349号公報に開示されている。水溶性金属塩と親水性セルロースの組合せ（例えば、塩化亜鉛とカルボキシメチセルロース、塩化マグネシウムとヒドロキシエチセルロースなど）、米国特許3,511,661号明細書に開示されているポリアクリルアミド、特公昭46-35685号公報に開示されているポリビニルホスホン酸、特開昭60-149491号公報に開示されているアミノ酸およびその塩類（Na塩、K塩等のアルカリ金属塩、アンモニウム塩、塩酸塩、磷酸塩、酢酸塩、りん酸塩等）、特開昭60-232998号公報に開示されている水酸基を有するアミン類およびその塩類（塩酸塩、磷酸塩、りん酸塩等）が挙げられ、中でもアミノ酸およびその塩、水酸基をもつアミンおよびその塩は特に好ましい。このような水溶性化合物の下塗り層は固型分で1mg/m²～80mg/m²の範囲で設けるのが好ましい。

持体への密着性が良く、印刷版として使用した場合、良好な印刷物が多数枚得られる。

さらに、UVインキを使用した印刷を行った場合においても良好な印刷物が多数枚得られる。

「実施例」

以下、本発明を合成例、実施例により更に詳細に説明するが、本発明の内容がこれにより限定されるものではない。

合成例 1

攪拌機、冷却管、滴下ロートを備えた1ℓ三ツ口フラスコにp-アミノベンゼンスルホンアミド170.2g(1.0mol)及びテトラヒドロフラン700mℓを入れ、氷水浴下攪拌した。この混合物にメタクリル酸クロリド52.3g(0.5mol)を約1時間かけて滴下ロートにより滴下した。滴下終了後、氷水浴をとり去り、30分間室温下で攪拌し、さらにオイルバスを用いて60℃に加熱しながら1時間攪拌した。反応終了後、この反応混合物を水3ℓに攪拌下投入し、30分間攪拌した後、ろ過する事により、N-(p-ア

本発明の感光性組成物に対する現像液としては、珪酸ナトリウム、珪酸カリウム、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、水酸化リチウム、第三リン酸ナトリウム、第二リン酸ナトリウム、第三リン酸アンモニウム、第二リン酸アンモニウム、メタ珪酸ナトリウム、重炭酸ナトリウム、アンモニア水などの無機アルカリ剤の水溶液が適當であり、それらの濃度が0.1～1.0重量%、好ましくは0.5～5重量%になるように添加される。

また、該アルカリ性水溶液には、必要に応じ界面活性剤やアルコールなどの有機溶媒を加える事もできる。

露光に使用される光源としてはカーボンアーク灯、水銀灯、キセノンランプ、タンクステンランプ、メタルハライドランプなどがある。

〔発明の効果〕

本発明の感光性組成物は支持体上に塗布する際の塗布性に優れ、また塗布、乾燥、画像露光後、露光部を水性アルカリ現像液で使用する際の現像性に優れる。得られたレリーフ像は耐摩耗性、支

ミノスルホニルフェニル）メタクリルアミドの白色固体が得られた。この白色固体は、水-アセトンの混合溶媒より再結晶する事により精製する事ができた（収量39.3g）。

このように得られたN-(p-アミノスルホニルフェニル)メタクリルアミド9.72g(0.0408mol)及びメタクリル酸メチル7.93g(0.0792mol)、N,N-ジメチルホルムアミド50mℓを攪拌機、冷却管を備えた200mℓ三ツ口フラスコに入れ湯水浴により64℃に加熱しながら攪拌した。この混合物にα,α'-アゾビスイソブチロニトリル0.246gを加え64℃に保ちながら窒素気流下5時間攪拌した。反応終了後、この反応混合物を水2ℓに攪拌下投入し30分間攪拌したのちろ過、乾燥する事により16gの白色固体を得た。ゲルバーミエーシヨンクロマトグラフィーによりこの高分子化合物の重量平均分子量（ポリスチレン標準）を測定したところ49000であつた。（本発明の高分子化合物（a））

合成例 2

攪拌機、冷却管、滴下ロートを備えた 500 ml 三ツ口フラスコにメタクリル酸 31.0 g (0.36 mol)、クロロギ酸エチル 39.1 g (0.36 mol) 及びアセトニトリル 200 ml を入れ、氷水浴下攪拌した。この混合物にトリエチルアミン 36.4 g (0.36 mol) を約 1 時間かけて滴下ロートにより滴下した。滴下終了後、氷水浴をとり去り、室温下で 30 分間攪拌し、油浴を取り付けた。

この反応混合物に、p-アミノベンゼンスルホニアミド 51.7 g (0.30 mol) を加え、油浴にて 70 °C に温めながら 1 時間攪拌した。反応終了後、この混合物を水 1 l にかくはん下投入し、30 分間攪拌した。固体をろ過により集め、さらに水 500 ml にリスラリーしたのち、ろ過、乾燥する事により N-(p-アミノスルホニルフェニル) メタクリルアミドの白色固体が得られた。

(収量 46.9 g)

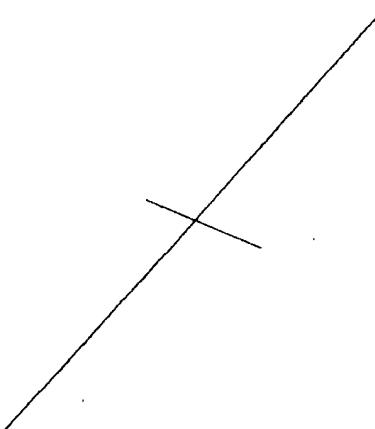
次に攪拌機、冷却管、滴下ロートを備えた 20

0 ml 三ツ口フラスコに、N-(p-アミノスルホニルフェニル) メタクリルアミド 4.61 g (0.0192 mol)、メタクリル酸エチル 2.94 g (0.0258 mol)、アクリロニトリル 0.80 g (0.015 mol) 及び N,N-ジメチルアセトアミド 20 g を入れ、湯水浴により 65 °C に加熱しながら攪拌した。この混合物に V-65 (和光純薬製) 0.15 g を加え 65 °C に保ちながら窒素気流下 2 時間攪拌した。この反応混合物にさらに N-(p-アミノスルホニルフェニル) メタクリルアミド 4.61 g、メタクリル酸エチル 2.94 g、アクリロニトリル 0.80 g、N,N-ジメチルアセトアミド及び V-65 0.15 g の混合物を 2 時間かけて滴下ロートにより滴下した。滴下終了後さらに 65 °C で 2 時間攪拌した。反応終了後メタノール 40 g を加え冷却し、水 2 l に攪拌下投入し、30 分間攪拌した後ろ過乾燥する事により 15 g の白色固体を得た。ゲルバーミエーションクロマトグラフィーによりこの高分子化合物の重量平均分子量 (ポリスチレン標準) を測定したところ 53,000 であった。

(本発明の高分子化合物 (b))

合成例 3～5

合成例 1 又は 2 と同様にして第 1 表に示される高分子化合物 (c)～(e) を合成した。これらの高分子化合物の重量平均分子量 (ポリスチレン標準) はいずれも 9,000～80,000 であった。



第 1 表

本発明の高分子化合物	構成単位			構成モル比
(a)				34:66
(b)				32:43:25
(c)				30:67:3
(d)				27:41:32
(e)				43:57

合成例 6

攪拌機、冷却管、滴下ロートを備えた 500 ml 三ツ口フラスコに 2, 2-ジヒドロキシメチルプロピオン酸 4.0 g (0.298 mole) 及び無水酢酸 100 ml を入れ、氷水浴下攪拌した。この混合物にビリジン 100 ml を滴下ロートにより約 30 分間かけて滴下した。滴下終了後、氷水浴をとり去り、オイルバスにて混合物を 60 °C に加熱しながら 2 時間攪拌した。反応終了後、塩酸を加え混合物を酸性とし、分液ロートを用いてクロロホルムにより抽出した。クロロホルム層を水洗したのち、無水硫酸ナトリウムにより脱水した。このクロロホルム溶液により溶媒を減圧留去する事により、2, 2-ジアセトキシメチルプロピオン酸の白色固体 5.7 g を得た。

次に、2, 2-ジアセトキシメチルプロピオン酸 3.0 g (0.137 mole) 及び塩化チオニル 2.0 ml を攪拌機、冷却管、滴下ロートを備えた 300 ml 三ツ口フラスコに入れ、80 °C に加熱しながら 2 時間攪拌した。

反応終了後、減圧留去により未反応の塩化チオニル等を十分除去した後、氷水浴をつけこの反応生成物を十分に冷却した。この反応生成物に p-アミノベンゼンスルホンアミド 4.6. 6 g (0.274 mole) とテトラヒドロフラン 150 ml の混合物を滴下ロートにより約 1 時間かけて滴下した。滴下終了後、オイルバスにて 60 °C に加熱しながら 2 時間攪拌した。反応終了後、この反応混合物を水 2 l に攪拌下投入し、30 分間攪拌した後、濾過する事により p- (1, 1-ジアセトキシメチルエチルカルボニルアミノ) ベンゼンスルホンアミドの白色固体が得られた。この白色固体はエタノールより再結晶する事により精製できた。

(収量 2.6 g)

次に p- (1, 1-ジアセトキシメチルエチルカルボニルアミノ) ベンゼンスルホンアミド 2.2 g (0.06 mole) 及び水酸化ナトリウム 4.8 g (0.12 mole) 、エタノール 50 ml 、水 50 ml を攪拌機、冷却管を備えた 300 ml 三ツ口フラスコに入れ、2 時間加熱還流した。この反

応混合物を水1ℓに攪拌下投入し、30分間攪拌した後、濾過する事によりp-(1,1-ジヒドロキシメチルエチルカルボニルアミノ)ベンゼンスルホンアミドの白色固体が得られた。この白色固体はエタノールにより再結晶する事により精製できた。(収量11g)

次にp-(1,1-ジヒドロキシメチルエチルカルボニルアミノ)ベンゼンスルホンアミド5.73g(0.02mole)及び4,4'-ジフェニルメタンジイソシアナート5.26g(0.021mole)、N,N-ジメチルアセトアミド18gを攪拌機、冷却管を備えた100mℓ三ツ口フラスコに入れ、100℃に加熱しながら2時間攪拌した。反応終了後この反応混合物を水500mℓに攪拌下投入し30分間攪拌した。析出物を濾過、乾燥する事により10gの白色固体を得た。ゲルバーミエーションクロマトグラフィーによりこの高分子化合物の重量平均分子量(ポリスチレン標準)を測定したところ32000であつた(本発明の高分子化合物(f))。

合物(f)を用いて調整した。これらの感光液を陽極酸化されたアルミニウム板上に塗布し、100℃で2分間乾燥してそれぞれの感光性平版印刷版[A]-1~[A]-5及び[B]を作成した。このときの塗布量は乾燥重量で2.5g/m²であつた。

なお感光液[A]-1~[A]-5に用いた本発明の高分子化合物は第2表に示した。

感光液(A)

ナフトキノン-1,2-ジアジド-5-スルホニルクロリドとビロガロール-アセトン樹脂とのエステル化物(米国特許第3,635,709号明細書の実施例1に記載されているもの)	0.45g
本発明の高分子化合物	1.10g
2-(p-メトキシフェニル)-6-ビス(トリクロロメチル)-s-トリアジン	0.02g
オイルブルー#603	

実施例1~6および比較例1

厚さ0.30のアルミニウム板をナイロンブランシと400メッシュのバミストンの水懸濁液を用いその表面を砂目立てした後、よく水で洗浄した。10%水酸化ナトリウムに70℃で60秒間浸漬してエッティングした後、流水で水洗後20%HNO₃で中和洗浄、水洗した。これをV_a=12.7Vの条件下で正弦波の交番波形電流を用いて1%硝酸水溶液中で160クローン/dm²の陽極時電気量で電解粗面化処理を行った。その表面粗さを測定したところ、0.6μ(Ra表示)であつた。ひきつづいて30%のH₂SO₄水溶液中に浸漬し55℃で2分間デスマットした後、20%H₂SO₄水溶液中、電流密度2A/dm²において厚さが2.7g/m²になるように陽極酸化した。

次に下記感光液(A)の本発明の高分子化合物の種類を変えて、5種類の感光液(A)-1~(A)-5を調整した。

さらに下記感光液(B)を、本発明の高分子化

(オリエント化学工業製)	0.01g
メチルエチルケトン	1.0g
メチルセロソルブ	1.0g
感光液(B)	
ナフトキノン-1,2-ジアジド-5-スルホニルクロリドとビロガロール-アセトン樹脂とのエステル化物(米国特許第3,635,709号明細書の実施例1に記載されているもの)	0.45g
本発明の高分子化合物(f)	0.5g
クレゾール-ホルムアルデヒドノボラツク樹脂	0.6g
2-(p-メトキシフェニル)-4,6-ビス(トリクロロメチル)-s-トリアジン	0.02g
オイルブルー#603	
(オリエント化学工業製)	0.01g
エチレンクロリド	1.0g
メチルセロソルブ	1.0g

次に比較例として下記の感光液 (C) を感光液 (A) 及び (B) と同様に塗布し、感光性平版印刷版 (C) を作製した。乾燥後の塗布重量は 2.5 g/m^2 であつた。

感光液 (C)

ナフトキノン-1, 2-ジアジド-5-スルホニルクロリドとビロガロール-アセトン樹脂とのエステル化物 (米国特許第3, 635, 709号明細書の実施例1に記載されているもの)	0.45 g
クレゾール-ホルムアルデヒドノボラツク樹脂	1.10 g
2-(p-メトキシフェニル)-6-ビス(トリクロロメチル)-s-トリアジン	0.02 g
オイルブルー#603 (オリエント化学工業製)	0.01 g
エチレンジクロリド	1.0 g
メチルセロソルブ	1.0 g

感光性平版印刷版 (A) - 1 ~ 5、(B) 及び (C) の感光層上に線画及び網点画像のポジ透明原画を密着させ、30アンペアのカーボンアーカ灯で 70 cm の距離から露光を行なつた。

露光された感光性平版印刷版 (A) - 1 ~ 5、(B) 及び (C) を DP-4 (商品名: 富士写真フィルム製) の 8 倍希釈水溶液で 25 °C において 60 秒間浸漬現像した。

得られた平版印刷版 (A) - 1 ~ 5、(B) 及び (C) を用いてハイデルベルグ社製 KOR 型印刷機で市販の通常インキ及び UV インキを用いて上質紙に印刷した。平版印刷版 (A) - 1 ~ 5、(B) 及び (C) の最終印刷枚数を調べたところ第2表に示すとおりであつた。

第 2 表

平版印刷版 (本発明との関係)	使用した高分子化合物	通常インキ使用 時の印刷枚数	UV インキ使用 時の印刷枚数
(A) - 1 (実施例1)	本発明の高分子化合物 (a)	60,000	30,000
(A) - 2 (実施例2)	本発明の高分子化合物 (b)	65,000	35,000
(A) - 3 (実施例3)	本発明の高分子化合物 (c)	55,000	25,000
(A) - 4 (実施例4)	本発明の高分子化合物 (b)	65,000	40,000
(A) - 5 (実施例5)	本発明の高分子化合物 (c)	60,000	35,000
(B) (実施例6)	本発明の高分子化合物 (f)	70,000	40,000
(C) (比較例1)	クレゾール-ホルムアルデヒドノボラツク樹脂	50,000	8,000

第2表からわかる様に、本発明の高分子化合物を用いた平版印刷版 (A) - 1 ~ 5、(B) (実施例1 ~ 6) は、比較例の (C) と比べて通常インキ、UV インキのどちらを用いた場合においても印刷枚数が多く耐刷性が非常に優れたものであつた。

実施例 7 ~ 10 および比較例 2

厚さ 0.24 mm のアルミニウム板をナイロンブラシと 400 メッシュのパミストン-水懸濁を用いその表面を砂目立てした後、よく水で洗浄して基板 (I) を用意した。基板 (I) を 10% 水酸化ナトリウムに 70 °C で 20 秒間浸漬してエッチングした後流水で水洗後、20% HNO₃ で中和洗浄、水洗し、12.7 V の条件下で正弦波の交番波形電流を用いて 0.7% 硝酸水溶液中で 40 クーロン / dm² の電気量で電解粗面化処理を行い、水洗して基板 (II) を用意した。

この基板 (II) を 10% 水酸化ナトリウム水溶液中で表面の溶解量が 0.9 g/m^2 になるよう処理した。水洗後、20% 硝酸溶液中で中和、

洗浄してデスマットを行なつた後、18%硫酸水溶液中で、酸化皮膜量が3g/m²になるように陽極酸化した。

このようにして得られたアルミニウム板上に、下記の感光液(D)で本発明の高分子化合物の種類を変えた3種類の感光液(D)-1～(D)-3を塗布した。100℃で2分間乾燥し、それぞれの感光性平版印刷版(D)-1～(D)-3を作製した。

さらに下記感光液(E)および(F)を調製し、(D)-1～(D)-3と同様にして塗布乾燥し感光性平版印刷版(E)、(F)を作製した。

これらの感光性平版印刷版の乾燥後の塗布量は2.5g/m²であつた。

なお感光液(D)-1～(D)-3および(E)に用いた本発明の高分子化合物は第3表に示した。

感光液(D)

○2,3,4-トリヒドロキシベンゾフェノンとナフトキノン-1,2-ジアジド-5-スルホニルク

ロリドとのエステル化物

(エステル化率: 90 mol%) 0.45g

○本発明の高分子化合物 0.77g

○クレゾール(メタ体60%、オルト体40%) - ホルムアルデヒド樹脂(重量平均分子量: 4,000) 0.33g

○2-(p-メトキシフェニル)-4,6-ビス(トリクロロメチル)-s-トリアジン 0.02g

○ナフトキノン-1,2-ジアジド-スルホニルク 0.01g

○ピクトリアビュアブル-BOH 0.015g

(保土谷化学製の染料)

○メガファックF-177 0.004g

(大日本インキ化学工業製
フッ素系界面活性剤)

○ジメチルホルムアミド 4g

○1-メトキシ-2-プロパンオール 9g

○メチルエチルケトン 7g

(感光液 E)

○3,3',3''-テトラメチル-1,1'-スピロビ-インダン-5,6,7,5',6',7'-ヘキソールとナフトキノン-1,2-ジアジド-5-スルホニルクロリドとのエステル化物 0.45g
(特願昭62-233292号明細書 実施例1の感光物(a))

○ジメチルスルfonylid 5g

○乳酸メチル 8g

○メチルエチルケトン 7g

(感光液 F)

感光液(D)において、本発明の高分子化合物を用いずにクレゾール(メタ体60%、オルト体40%) - ホルムアルデヒド樹脂(重量平均分子量: 4,000)を1.1g使用した感光液。

感光性平版印刷版(D)-1～(D)-3、(E)及び(F)を実施例1～6および比較例1と同様な方法で性能を評価したところ第3表に示すとおりであつた。

第3表からわかるように、本発明の高分子化合物を用いた平版印刷版(D)-1～(D)-3、および(E)(実施例7～10)は、比較例の(F)と比べて通常インキ、UVインキのどちらを用いた場合においても、耐刷性が優れ、非常に優れているものであることがわかる。

○本発明の高分子化合物 0.77g
○クレゾール(メタ体60%、オルト体40%) - ホルムアルデヒド樹脂(重量平均分子量: 4,000) 0.33g
○2-(p-メトキシフェニル)-4,6-ビス(トリクロロメチル)-s-トリアジン 0.02g
○ピクトリアビュアブル-BOH 0.015g
(保土谷化学製の染料)
○メガファックF-177 0.004g

(大日本インキ化学工業製
フッ素系界面活性剤)

第 3 表

平版印刷版 (本発明との関係)	使用した高分子化合物	通常インキ使用 時の印刷枚数	UVインキ使用 時の印刷枚数
(D) - 1 (実施例7)	本発明の高分子化合物 (b)	65,000	33,000
(D) - 2 (実施例8)	本発明の高分子化合物 (d)	65,000	38,000
(D) - 3 (実施例9)	本発明の高分子化合物 (f)	70,000	38,000
(E) (実施例10)	本発明の高分子化合物 (b)	65,000	33,000
(F) (比較例2)	(クレゾール-ホルム アルデヒド樹脂)	50,000	8,000

手 続 補 正 書

昭和63年/2月7日

特許庁長官 殿



1. 事件の表示 昭和63年特願第270087号

2. 発明の名称 感光性組成物

3. 補正をする者

事件との関係 特許出願人

住 所 神奈川県南足柄市中沼210番地
 名 称(520)富士写真フィルム株式会社
 代表者 大 西 實



連絡先 〒106 東京都港区西麻布2丁目26番30号

富士写真フィルム株式会社 東京本社
 電話 (03) 253-7

63.12.8
 三月
 100

特許出願人 富士写真フィルム株式会社

4. 補正の対象 明細書の「発明の詳細な説明」
の欄

5. 補正の内容

明細書の「発明の詳細な説明」の項の記載を下
記の通り補正する。

(1) 第12頁10行の

「ホニルフェニル)メタクリレート」を
「ホニル)フェニルメタクリレート」

に補正する。

(2) 同頁12行の

「……スルホニルフェニル)メタ……」を
「……スルホニル)フェニルメタ……」

に補正する。

(3) 第19頁12行～13行の

「ベンジル基、」

を削除する。

(4) 第21頁5行の

「乳剤アリル」を
「乳酸アリル」

に補正する。

(5) 同頁13行の

「2-エチルブチルエーテル」を
「2-エチルブチルビニルエーテル」

に補正する。

(6) 第23頁18行～19行の

「ジメチルマレレート」を
「ジメチルマレエート」

に補正する。

(7) 第27頁5行の

「……アミノ)ベンゼンスルホンアミド」を
「……カルボニルアミノ)ベンゼンスルホ
ンアミド」

に補正する。

(8) 第34頁7行～8行の

「エステル化率」を

「完全にエステル化された化合物の含有量」

に補正する。

(9) 同頁5行の

「光分野」を
「光分解」

に補正する。

(10) 第37頁／2行の

「ピロメリット酸」の前に

「無水」

を挿入する。

(11) 第40頁6行の

「特開昭」の次に

「62-」

を挿入する。

(12) 第47頁4行の

「る。水溶性……」を

「る、水溶性……」

に補正する。

(13) 第54頁第1表中、本発明の高分子化合物

(a)の第1番目(左側)の構成単位の構造式

中、

「-CO₂NH₂」を

「-SO₂NH₂」

に補正する。

(14) 第58頁2行の

「0.30」の次に

「-」

を挿入する。

(15) 第66頁11行の

「一スルホニルクロリド」の前に

「-4」

を挿入する。

(16) 第67頁17行の

「……染料」の行の末尾に

「0.0159」

を挿入する。

以上